

## Hit List

Search Results - Record(s) 1 through 2 of 2 returned.

1. Document ID: JP 03179006 A

L10: Entry 1 of 2

File: JPAB

Aug 5, 1991

PUB-N0: JP403179006A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03179006 A

TITLE: PRODUCTION OF SYNDIOTACTIC POLYMER AND CATALYST THEREFOR

PUBN-DATE: August 5, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

EWEN, JOHN A

RAZAVI, ABBAS

ELDER, MICHAEL J

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

FINA TECHNOL INC

APPL-NO: JP02273133

APPL-DATE: October 11, 1990

INT-CL (IPC): C08F 10/00; C08F 4/602

ABSTRACT:

PURPOSE: To produce syndiotactic polymers by bringing a specified metallocene catalyst into contact with an ethylenically unsatd. monomer in a polymn. reaction zone to syndio-specifically polymerize the monomer while the reaction zone is kept under the polymn. conditions, thereby syndiotactically growing the polymer chain derived from the monomer.

CONSTITUTION: A metallocene catalyst is prepared. This catalyst has an unbalanced metallocene cation and a stable non-coordinated counter anion thereto. The cation is of a cationic metallocene ligand having ring structures which are sterically different from each other and are bonded to a positively charged coordinated transition metal atom. One of the ring structures is a (substd.) cyclopentadienyl ring and the other is a subst. cyclopentadienyl group sterically different from the former. These two groups are in a sterically fixed relation to the coordinated metal atom so as to inhibit the rotation of the rings. This catalyst is brought into contact with an ethylenically unsatd. monomer which has 3 or more carbon atoms or is a subst. vinyl compd. (e.g. propylene) in a polymn. reaction zone to syndio-specifically polymerize the monomer while the reaction zone is kept under the polymn. conditions.

COPYRIGHT: (C)1991, JPO

Full	Title	Citation	Front	Review	Classification	Date	Reference	Claims	KMC	Drawn De
------	-------	----------	-------	--------	----------------	------	-----------	--------	-----	----------

2. Document ID: EP 427696 A, CA 2027144 A, JP 03179006 A, CN 1053797 A, US 5155080 A, US 5225500 A, JP 3073227 B2, EP 427696 B1, DE 69033719 E, ES 2156106 T3, CA 2027144 C, CN 1184118 A

L10: Entry 2 of 2

File: DWPI

May 15, 1991

DERWENT-ACC-NO: 1991-142176

DERWENT-WEEK: 200305

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Syndiotactic polypropylene prodn. - by contacting propylene monomer in reaction zone with catalyst comprising stereo-rigid cationic metallocene cpd.

INVENTOR: ELDER, M J; EWEN, J A ; RAZAVI, A

## PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE	CODE
FINA TECHNOLOGY INC	COSD

PRIORITY-DATA: 1989US-0419055 (October 10, 1989), 1988US-0220007 (July 15, 1988),  
1992US-0874304 (April 24, 1992)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
EP 427696 A	May 15, 1991		014	
CA 2027144 A	April 11, 1991		000	
JP 03179006 A	August 5, 1991		000	
CN 1053797 A	August 14, 1991		000	C08F110/06
US 5155080 A	October 13, 1992		009	C08F004/64
US 5225500 A	July 6, 1993		009	C08F004/64
JP 3073227 B2	August 7, 2000		014	C08F004/64
EP 427696 B1	April 4, 2001	E	000	C08F004/76
DE 69033719 E	May 10, 2001		000	C08F004/76
ES 2156106 T3	June 16, 2001		000	C08F004/76
CA 2027144 C	July 24, 2001	E	000	C07F007/00
CN 1184118 A	June 10, 1998		000	C08F004/64

DESIGNATED-STATES: AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE AT BE CH DE DK ES FR GB  
GR IT LI LU NL SE

CITED-DOCUMENTS: 3.Jnl.Ref; A3...199132 ; EP 277003 ; NoSR.Pub

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
EP 427696A	October 9, 1990	1990EP-0870172	

JP 03179006A	October 11, 1990	1990JP-0273133	
CN 1053797A	October 10, 1990	1990CN-0109370	
US 5155080A	July 15, 1988	1988US-0220007	CIP of
US 5155080A	October 10, 1989	1989US-0419055	
US 5155080A		US 4852851	CIP of
US 5225500A	July 15, 1988	1988US-0220007	CIP of
US 5225500A	October 10, 1989	1989US-0419055	Cont of
US 5225500A	April 24, 1992	1992US-0874304	
US 5225500A		US 4892851	CIP of
US 5225500A		US 5155080	Cont of
JP 3073227B2	October 11, 1990	1990JP-0273133	
JP 3073227B2		JP 3179006	Previous Publ.
EP 427696B1	October 9, 1990	1990EP-0870172	
DE 69033719E	October 9, 1990	1990DE-0633719	
DE 69033719E	October 9, 1990	1990EP-0870172	
DE 69033719E		EP 427696	Based on
ES 2156106T3	October 9, 1990	1990EP-0870172	
ES 2156106T3		EP 427696	Based on
CA 2027144C	October 9, 1990	1990CA-2027144	
CN 1184118A	October 10, 1990	1990CN-0109370	Div ex
CN 1184118A	October 10, 1990	1997CN-0114006	

INT-CL (IPC): C07F 7/00; C08F 4/64; C08F 4/642; C08F 4/76; C08F 10/00; C08F 10/06;  
C08F 12/00; C08F 14/00; C08F 14/06; C08F 110/06

RELATED-ACC-NO: 1990-016700;1991-111574 ;1991-142177 ;1992-381325 ;1993-  
388464 ;1994-126426 ;1996-454525 ;1997-076897 ;1999-214145

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 427696A

BASIC-ABSTRACT:

A process for the syndiotactic propagation of a polymer chain is described using pref. an ethylenically unsatd. monomer e.g. propylene or a subst. vinyl cpd. This syndiospecific propagation is carried out in the presence of a stereorigid cationic metallocene catalyst which incorporates dissimilar cyclopentadienyl rings at least one of which is substd. and both of which are in a stereorigid relationship relative to the coordinating metal atom of the metallocene complex. The catalyst is contacted with the monomer in the reaction zone under polymerization conditions to produce the syndiotactic polypropylene.

USE/ADVANTAGE - Syndio-specific polymers may be prep'd. using these catalysts in the claimed process. The polymers generally have lower heats of crystallization than the corresponding isotactic polymers.

ABSTRACTED-PUB-NO:

EP 427696B

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

A process for the syndiotactic propagation of a polymer chain is described using pref. an ethylenically unsatd. monomer e.g. propylene or a subst. vinyl cpd. This syndiospecific propagation is carried out in the presence of a stereorigid

cationic metallocene catalyst which incorporates dissimilar cyclopentadienyl rings at least one of which is subst. and both of which are in a stereorigid relationship relative to the coordinating metal atom of the metallocene complex. The catalyst is contacted with the monomer in the reaction zone under polymerization conditions to produce the syndiotactic polypropylene.

USE/ADVANTAGE - Syndio-specific polymers may be prep'd. using these catalysts in the claimed process. The polymers generally have lower heats of crystallization than the corresponding isotactic polymers.

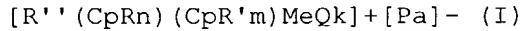
US 5155080A

A metallocene catalyst for use in the syndiotactic propagation of a polymer chain is new. The catalyst comprises an unbalanced metallocene cation and a stable non-coordinating anion for the metallocene cation and is characterised by formula  $(R''(CpRn)(CpR'm)MeQk)(+)(P(-)a)$  (I). In (I), Cp = a cyclopentadienyl ring; R = independently 1-20C hydrocarbyl radical; R' = independently 1-20C hydrocarbyl radical and is selected such that (CpR'm) is sterically different ring than (CpRn); R'' = a structural bridge between the Cp rings imparting stereo rigidity to the catalyst; Me = a gp. 4b, 5b or 6b metal (pref. Ti, Zr or Hf); Q = 1-20C hydrocarbyl radical or a halogen (pref. methyl); stable non-coordinating anion; n = 0-4; m = 1-4; k = 0-2.

USE/ADVANTAGE - The catalysts are useful for the prodn. of a syndiotactic polyolefin by polymerisation of propylene or higher alpha-olefin

US 5225500A

A process for the syndiotactic propagation of a polymer chain derived from an ethylenically unsatd. monomer comprising the steps (a) and (b) is new. (a) is providing a metallocene catalyst characterized by the formula (I):



In (I) Cp = a cyclopentadienyl ring opt. subst.; R = independently 1-20C hydrocarbyl; R' = independently a 1-20C hydrocarbyl radical such that (CpR'm) is a sterically different ring than (CpRn); R'' = a structural bridge between the Cp rings imparting stereo rigidity to the catalyst; Me = a group 4b, 5b or 6b metal (pref. Ti, Zr or Hf) from the Periodic Table of Elements; Q = a 1-20C hydrocarbyl gp. or halogen; Pa = a stable noncoordinating anion; n = 0-4; m = 1-4; k = 0-2. (b) is contacting the catalyst in a polymerisation reaction zone with an ethylenically unsatd. monomer contg. 3 or more C atoms or which is a subst. vinyl cpd. The reaction zone is maintained under polymerisation conditions to produce syndiospecific polymerisation of the monomer.

USE/ADVANTAGE - The process uses stereorigid cationic metallocenes as catalysts in syndiotactic polymer propagation

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0 Dwg.0/0 Dwg.0/0

TITLE-TERMS: SYNDIOTACTIC POLYPROPYLENE PRODUCE CONTACT PROPYLENE MONOMER REACT ZONE CATALYST COMPRISE STEREO RIGID CATION METALLOCENE COMPOUND

DERWENT-CLASS: A17

CPI-CODES: A02-A06D; A04-G01A;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0352S; 0659S

## POLYMER-MULTI PUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0017 0204 0205 0209 0224 0070 0073 0076 0079 0082 0085 0088 0091 0094  
0097 0148 0172 0227 0248 0255 0262 0269 0276 0290 0297 0304 0759 2048 2049 2051  
2059 2061 2062 2066 3208 2073 3209 2370 2382 2386 2392 2640 2667

Multipunch Codes: 014 02- 041 046 050 051 052 053 054 055 056 06- 061 062 063 07&  
08& 09& 10& 10- 15& 17& 17- 18& 18- 19& 20- 228 229 260 278 279 280 282 285 287  
291 347 385 402 405 408 409 413 44& 575 577 58& 586 59& 604 608 682 688 689 691 693  
698 724 726

## SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1991-061160

[Full](#) | [Title](#) | [Citation](#) | [Front](#) | [Review](#) | [Classification](#) | [Date](#) | [Reference](#) | [Search](#) | [Advanced Search](#) | [Claims](#) | [KMIC](#) | [Drawn D](#)

[Clear](#) | [Generate Collection](#) | [Print](#) | [Fwd Refs](#) | [Bkwd Refs](#) | [Generate OACS](#)

Terms	Documents
JP-03179006-\$..DID.	2

Display Format: [FULL](#) | [Change Format](#)

[Previous Page](#) | [Next Page](#) | [Go to Doc#](#)

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平3-179006

⑤ Int.Cl.<sup>5</sup>C 08 F 10/00  
4/602

識別記号

M J F  
M F G

庁内整理番号

7167-4 J  
8016-4 J

⑬ 公開 平成3年(1991)8月5日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全17頁)

④ 発明の名称	シンジオタクチック重合体の製造方法および製造用触媒		
	② 特願平2-273133		
	② 出願 平2(1990)10月11日		
優先権主張	② 1989年10月10日	③ 米国(US)	① 419055
⑦ 発明者	ジョン・エイ・ユーエン	アメリカ合衆国テキサス州77058ヒューストン・ケントウツドアベニュー 16615	
⑦ 発明者	アバス・ラザビ	ベルギー国7620パトウラージュ・リュドフランドルナンバ-9	
⑦ 発明者	マイケル・ジエイ・エルダー	アメリカ合衆国テキサス州77546フレンズウッド・ストーンレッジ 706	
⑦ 出願人	フィナ・テクノロジー・インコーポレーテッド	アメリカ合衆国テキサス州75221ダラス・ビーオーボツクス410	
⑧ 代理人	弁理士 小田島 平吉		

## 明細書

## 1. [発明の名称]

シンジオタクチック重合体の製造方法および製造用触媒

## 2. [特許請求の範囲]

1. (a) 不均衡なメタロセンカチオンおよび該メタロセンカチオン用の安定な非配位性の対アニオンを有しており、該メタロセンカチオンは正に荷電されている配位性の遷移金属原子と連結している立体的に異なる環構造を有するカチオン性のメタロセン配位子により特徴づけられており、該環構造の一方は置換されたもしくは未置換のシクロペンタジエニル環でありそして該環構造の他方は該第一のシクロペンタジエニル基とは立体的に異なる置換されたシクロペンタジエニル基であり、そして該シクロペンタジエニル基の両者は該環の回転を防止ために該配位性の金属原子に関して立体固定的関係にある、メタロセン触媒を準備し、

(b) 該触媒を重合反応区域において炭素数が3以上であるかまたは置換されたビニル化合物であ

るエチレン系不饱和单量体と接触させそして該反応区域を重合条件下に保って該单量体のシンジオ特異的重合を起こすことからなる、エチレン系不饱和单量体から誘導される重合体鎖をシンジオタクチック成長させる方法。

## 2. (a) 式:

$$[R''(C_p R_n)(C_p R'm)MeQk]^*[P]^-$$

[式中、

各  $C_p$  はシクロペンタジエニルまたは置換されたシクロペンタジエニル環であり、各  $R$  は同一もしくは異なっておりそして炭素数が 1 - 20 の炭化水素基であり、各  $R'$  は同一もしくは異なっておりそして炭素数が 1 - 20 の炭化水素基であり、且つ  $(C_p R'm)$  が  $(C_p R_n)$  と立体的に異なるように選択され、

$R''$  は触媒に立体固定性を与えるための  $C_p$  環類の間の構造的ブリッジであり、

$Me$  は元素の周期律表の 4 b、5 b、または

6 b 族金属であり、

各 Q は炭素数が 1 - 20 のヒドロカルビル基であるかまたはハロゲンであり、

P は安定な非配位性のアニオンであり、

n は 0 - 4 であり、m は 1 - 4 であり、k は 0 - 2 である]

により特徴づけられているメタロセン触媒を準備し、

(b) 該触媒を重合反応区域において炭素数が 3 以上であるかまたは置換されたビニル化合物であるエチレン系不饱和单量体と接触させそして該反応区域を重合条件下に保って該单量体のシンジオ特異的重合を起こす

ことからなる、エチレン系不饱和单量体から誘導される重合体鎖をシンジオタクチック成長させる方法。

3. (a) 式：

$$[R''(C_p R_n)(C_p R'm)M e Q k]^*[P]^-$$

[式中、

各 C<sub>p</sub> はシクロペンタジエニルまたは置換さ

てシンジオタクチックポリプロピレンを製造することからなる、シンジオタクチックポリプロピレンの製造方法。

4. 不均衡なメタロセンカチオンおよび該メタロセンカチオン用の安定な非配位性の対アニオンからなっており、該メタロセンカチオンは正に荷電されている配位性の遷移金属原子と連結している立体的に異なる環構造を有するカチオン性のメタロセン配位子により特徴づけられており、該環構造の一方は置換されたもしくは未置換のシクロペンタジエニル環でありそして該環構造の他方は該第一のシクロペンタジエニル基とは立体的に異なる置換されたシクロペンタジエニル基であり、そして該シクロペンタジエニル基の両者は該環の回転を防止ために該配位性の金属原子に関して立体固定的関係にある、重合体鎖のシンジオタクチック成長で使用するためのメタロセン触媒。

5. 不均衡なメタロセンカチオンおよび該メタロセンカチオン用の安定な非配位性の対アニオンからなっており、該メタロセンカチオンが

れたシクロペンタジエニル環であり、

各 R は同一もしくは異なっておりそして炭素数が 1 - 20 の炭化水素基であり、

各 R' は同一もしくは異なっておりそして炭素数が 1 - 20 の炭化水素基であり、且つ (C<sub>p</sub>R'm) が (C<sub>p</sub>Rn) と立体的に異なるように選択され、

R'' は触媒に立体固定性を与えるための C<sub>p</sub> 環類の間の構造的ブリッジであり、

M e は元素の周期律表の 4 b, 5 b, または 6 b 族金属であり、

各 Q は炭素数が 1 - 20 の炭化水素基であるかまたはハロゲンであり、

P は安定な非配位性のアニオンであり、

n は 0 - 4 であり、m は 1 - 4 であり、k は 0 - 2 である]

により特徴づけられているメタロセン触媒を準備し、

(b) 該触媒を重合反応区域においてプロピレンと接触させそして該反応区域を重合条件下に保つ

式：

$$[R''(C_p R_n)(C_p R'm)M e Q k]^*[P]^-$$

[式中、

各 C<sub>p</sub> はシクロペンタジエニルまたは置換されたシクロペンタジエニル環であり、

各 R は同一もしくは異なっておりそして炭素数が 1 - 20 の炭化水素基であり、

各 R' は同一もしくは異なっておりそして炭素数が 1 - 20 の炭化水素基であり、且つ (C<sub>p</sub>R'm) が (C<sub>p</sub>Rn) と立体的に異なるように選択され、

R'' は触媒に立体固定性を与えるための C<sub>p</sub> 環類の間の構造的ブリッジであり、

M e は元素の周期律表の 4 b, 5 b, または 6 b 族金属であり、

各 Q は炭素数が 1 - 20 のヒドロカルビル基であるかまたはハロゲンであり、

P は安定な非配位性のアニオンであり、

n は 0 - 4 であり、m は 1 - 4 であり、k は 0 - 2 である]

により特徴づけられている、重合体鎖のシンジオタクチック成長で使用するためのメタロセン触媒。

### 3 [発明の詳細な説明]

本出願は、現在米国特許番号4,892,851となっている1988年7月15日に出願された出願番号220,007の一部継続出願である。

本発明は、エチレン系不飽和化合物からシンジオタクチック重合体を製造するための触媒および方法に関するものであり、そして特に、異なるシクロペンタジエニル環類を有する立体固定性(stereorigid)のカチオン性のメタロセン触媒上のプロピレンまたはそれより高級なアルファオレフィンの重合によるシンジオタクチックポリオレフィンの製造に関するものである。

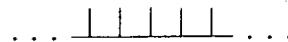
本発明を要約すれば、炭素数が3以上であるかまたは置換されたビニル化合物であるエチレン系不飽和単量体から誘導される重合体鎖をシンジオタクチック成長させるためのシンジオ特異的(syndiospecific)触媒および方法である。該触媒は、正に荷電されている配位性の遷移金属原子と

中に最初に開示されている。この特許に開示されている如く、シンジオタクチックポリプロピレンは三塩化チタンおよび一塩化ジエチルアルミニウムから製造された触媒を使用することにより製造された。ナッタ他に対するその後の米国特許番号3,305,538は、シンジオタクチックポリプロピレンを製造するための有機アルミニウム化合物と組み合わされたバナジウムトリアセチルアセトナートまたはハロゲン化されたバナジウム化合物の使用を開示している。エンリック(Emrick)に対する米国特許番号3,364,190は、シンジオタクチックポリプロピレンを製造する際の微細分割状の三塩化チタンまたはバナジウム、塩化アルミニウム、トリアルキルアルミニウムおよび焼含有ルイス塩基からなる触媒系を開示している。これらの特許参考文献中に開示されており且つ当技術で公知の如く、シンジオタクチックポリプロピレンの構造および性質はアイソタクチックポリプロピレンのものとは相当異なっている。アイソタクチック構造は典型的には重合体主鎖を通る仮

連結している立体的に異なる環構造を有するカチオン性のメタロセン配位子により特徴づけられている不均衡なメタロセンカチオンおよび該メタロセンカチオン用の安定な非配位性の対アニオンを含んでいる。該環構造の一方は置換されたもしくは未置換のシクロペンタジエニル環でありそして該環構造の他方は該第一のシクロペンタジエニル基とは立体的に異なる置換されたシクロペンタジエニル基である。シクロペンタジエニル基の間の構造的ブリッジが触媒に立体固定性を与えている。該触媒を重合反応区域において重合条件下でC<sub>2</sub>、+アルファオレフィンまたは他のエチレン系不飽和単量体と接触させてシンジオタクチック重合体を製造する。

シンジオタクチック重合体は、主要重合体鎖中で単量体単位が互いに交互にしかも規則的に並んでいる非対称性炭素原子のエナンチオマー配置を有している独特な立体化学的構造を有している。シンジオタクチックポリプロピレンはナッタ(Natta)他による米国特許番号3,258,455

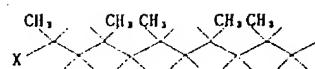
定の面の同一側上に連続的単量体単位の第三級炭素原子と結合しているメチル基を有していると記されており、例えばメチル基は全てその面の上または下にあると記載されている。フィッシャーの投影式を用いると、アイソタクチックポリプロピレンの立体化学的順序は下記の如である：



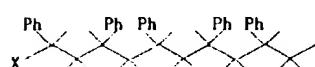
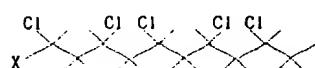
構造を記載するための別の方針はNMRの使用によるものである。アイソタクチック五種(pentad)に関するボヴェイのNMR命名法は...mmmm...であり、ここで各「m」は面内の同一側上の「メソ」二種(dyad)または連続的メチル基を表わす。当技術で公知の如く、鎖の構造におけるずれまたは逆転が重合体のアイソタクチック度および結晶性を低下させる。

アイソタクチック構造とは対照的に、シンジオタクチック重合体とは鎖中の連続的な単量体単位の第三級炭素原子と結合しているメチル基が重合体のその面の反対側にあるものである。シンジオ

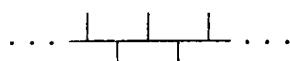
タクチックポリプロピレンは下記の如くジグザグ表示で示される：



シンジオタクチックポリ塩化ビニルおよびポリスチレンの対応する表示はそれぞれ下記の如くである：



フィッシャーの投影式を用いると、シンジオタクチック重合体は



として示される。

NMR命名法では、この五種は...rrrr...として

および1987年9月11に出願された095,755中に開示されている。これらの出願は偏光性の立体固定性メタロセン触媒を開示しており、該触媒はオレフィン類を重合させてアイソタクチック重合体を製造しそしてそれは高度にアイソタクチック性のポリプロピレンの重合において特に有である。

シンジオタクチックポリプロピレンまたは他のシンジオタクチックポリオレフィン類を製造するための触媒は、上記の出願番号220,007中に開示されている。これらの触媒はブリッジされている立体固定性のメタロセン触媒である。該触媒は異なるシクロベンタジエニル基の間に伸びている構造的ブリッジを有しており、そして式 $R''(C_p R^n)(C_p R'm)M e Q k$  (1)により特徴づけられている。式(1)において、 $C_p$ はシクロベンタジエニルまたは置換されたシクロベンタジエニル環を表わし、そして $R$ および $R'$ は炭素数が1-20のヒドロカルビル基を表わす。 $R''$ は触媒に立体固定性を与えるための

記され、ここで各「r」は「ラセミ」二種、すなわち面の反対側にある連続的メチル基、を表わしている。鎖中の「r」二種の割合が重合体のシンジオタクチック度を決める。シンジオタクチック重合体は結晶性であり、そしてアイソタクチック重合体と同様にキシレン中に不溶性である。この結晶性により、シンジオタクチックおよびアイソタクチック重合体の両者がキシレン中に可溶性であるアタクチック重合体と区別される。アタクチック重合体は重合体鎖中での規則的順序の繰り返し単位配置を示さず、そして本質的にワックス状生成物を生じる。

触媒は上記の三種の全部の型の重合体を製造できるが、触媒が非常のわずかなアタクチック重合体を有する主としてアイソタクチックまたはシンジオタクチック重合体を製造することが望ましい。アイソタクチックポリオレフィン類を製造する触媒は、1987年4月3日に出願された現在出願継続中の米国特許出願番号034,472、1987年9月11日に出願された096,075、

$C_p$ 環類の間の構造的ブリッジであり、 $M e$ は遷移金属を表わし、そして $Q$ はヒドロカルビル基またはハロゲンである。 $(C_p R'm)$ が $(C_p R^n)$ と立体的に異なる置換されたシクロベンタジエニル環であるように、 $R'm$ は選択される。 $n$ は0-4(0はヒドロカルビル基がないことを示し、すなわち未置換のシクロベンタジエニル環)に変化し、 $m$ は1-4に変化し、そして $k$ は0-3である。立体的に異なるシクロベンタジエニル環はアイソタクチック重合体というよりむしろ主としてシンジオタクチック重合体を製造する。

その他の型のメタロセン触媒は、ターナー(Turner)他のヨーロッパ特許出願277,003およびターナーの277,004中に開示されているカチオン性触媒である。これらの出願に開示されている如く、ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウム、チタンまたはハフニウム化合物が、プロトン供給可能カチオンを含む第二化合物と反応するか、または第一化合物上で配位子と不可逆的に反応するカチオンおよびかさ高い安定アニオ

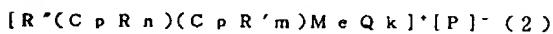
ンからなっているイオン交換化合物と反応する。ヨーロッパ特許出願277,003および277,004中に記されている触媒は本質的にはエチレンの重合においてそしてより一般的にはアルファオレフィン類、ジオレフィン類および／または炭素数が2-18のアセチレン系不飽和化合物の重合において特に重要であることが開示されている。該ヨーロッパ出願で主として開示されているのは、エチレンの重合またはエチレンとプロピレンもしくは1-ブテンとのまたはプロピレンおよび1-ブテンもしくは1,4-ヘキサジエンとの共重合である。ターナーおよびターナー他の出願に開示されている如き重合体の立体特異性またはそれの欠如は一般的には論じられていないが、出願277,004中にはアタクチックポリプロピレンを製造するためのそして一例（実施例39）ではアイソタクチックポリプロピレンを製造するための実施例が示されている。

本発明に従うと、炭素数が3以上であるかまたは置換されたビニル化合物であるエチレン系不飽

うに選択され、R<sup>n</sup>は触媒に立体固定性を与えるための環類の間の構造的ブリッジであり、M<sup>e</sup>は元素の周期律表の遷移金属を表わし、nは0-4であり、mは1-4であり、kは0-2であり、Pは安定な非配位性のアニオンである】。

本発明を具体化する触媒は、不均衡なメタロセンカチオンおよび該メタロセンカチオン用の安定な非配位性の対アニオンからなっている。メタロセンは、正に荷電されている配位性の遷移金属原子と連結している立体的に異なる環構造を有するカチオン性のメタロセン配位子により特徴づけられている。該環構造の一方は置換されたもしくは未置換のシクロペンタジエニル環でありそして該環構造の他方は該第一のシクロペンタジエニル基とは立体的に異なる置換されたシクロペンタジエニル基である。該シクロペンタジエニル基の両方は環の回転を防止するために該配位性の金属原子に関して立体固定性関係にある。特に、該立体固定性関係はシクロペンタジエニル基の間の構造的

和单量体から誘導される重合体鎖をシンジオタクチック成長させるためのシンジオ特異的触媒および方法が提供される。重合体鎖のシンジオタクチック成長は、少なくとも一方が置換されておりそして両方がメタロセン錯体の配位性金属原子に関して立体固定的関係にあるような異なるシクロペンタジエニル環類を有する立体固定的カチオン性メタロセン触媒の存在下で実施される。触媒をシンジオタクチック重合体を製造するための重合条件下で反応区域中で单量体と接触させる。本発明の好適な用途はシンジオタクチックポリプロピレンの製造におけるものである。本発明を具体化する触媒は下記式により特徴づけられている：



【式中、

C<sub>p</sub>はシクロペンタジエニルまたは置換されたシクロペンタジエニル環であり、RおよびR'は同一もしくは異なっておりそして炭素数が1-20のヒドロカルビル基であり、且つC<sub>p</sub>R'mがC<sub>p</sub>R<sub>n</sub>と立体的に異なるよ

ブリッジにより与えられる。好適には、遷移金属原子はチタン、ジルコニウムまたはハフニウム原子である。

本発明は、中性であってもまたはカチオン性であってもよいある種の立体固定的メタロセン類およびシンジオタクチック重合体成長における触媒としてのそれらの使用を包括している。ここで使用されている通常の業界用語に従うメタロセンという語は、2個のシクロ-C<sub>5</sub>配位子（シクロペンタジエニルまたは置換されたシクロペンタジエニル環類）が遷移金属或いは金属ハライド、アルキル、アルコキシ、またはアルキルもしくはアルコキシハライドなどにより供給可能な中心にあるすなわち「サンドイッチ」状の金属原子と結合している有機金属配位性化合物を示している。シクロ-C<sub>5</sub>配位子が中心に配位された金属原子の面の上または下に配向されているため、そのような構造は時には「分子サンドイッチ」とも称されている。「カチオン性メタロセン」という語は、中心の配位された金属原子が正の電荷を有している

メタロセンを意味しており、すなわちメタロセン錯体は安定なアニオンと一緒にになっているカチオニンである。本発明に包括される中性およびカチオニ性の両者のメタロセン類は立体固定的である。立体固定性がメタロセン錯体に付与されて、置換されたシクロペンタジエニル環類の配位軸の周囲において1種以上の方により付与される物理的または構造的関係による回転を防止している。置換基が2種の置換されたシクロペンタジエニル環類の間の結合されていない空間的相互作用による従来からの意味での立体的障害を与えるているような置換されたシクロペンタジエニル環類によって、立体固定性は付与される。置換されたシクロペンタジエニル環類の低い運動エネルギー状態を与えることによっても、立体固定性を付与することができる。

前記の如く、元の出願である出願番号220,007は立体固定的メタロセン触媒の使用によるシンジオタクチックポリプロピレンまたは他のポリオレフィン類の製造を開示している。本発明は

でなくてもよく、しかも実際には普通はブリッジされていない。さらに、該ヨーロッパ出願中に開示されているメタロセン触媒が立体固定性を付与するためのブリッジ度になるまでは、それらは対称性でもある。ターナーのヨーロッパ出願の教示とは対照的に、本発明で使用されるカチオニ性メタロセン触媒は立体特異的でなければならないということだけでなく、シクロペンタジエニル基が異なっていなければならぬ。

本発明で使用される立体固定的なカチオニ性メタロセン触媒は、下記式：

$$[R''(C_p R_n)(C_p R'm)M e Q k]^+ [P]^- \quad (2)$$

[式中、

$C_p$ 、 $R$ 、 $R'$ 、 $M_e$ 、 $Q$ 、 $P$ 、 $k$ 、 $m$ およ  
 $R_n$ は前記の如くである]

により特徴づけられている。立体固定性は、特許番号4,892,851中に開示されているのと同様な構造的ブリッジにより付与される。

式(2)において $P$ により示されているアニオンは、上記のターナーのヨーロッパ出願中に記され

特許出願番号220,007中に開示されている型であってもよい立体固定的メタロセン触媒を使用しており、ここでは立体固定性はブリッジ構造により付与されており、メタロセン配位子がイオン化されて安定なカチオニ性触媒を与える。本発明で使用されるカチオニ性メタロセン触媒は上記のヨーロッパ特許出願277,003および277,004中に開示されている型の工程に従い製造できるが、好適には以下にさらに詳細に論じられているトリフェニルカルベニウムポレートを用いる方法により製造される。該ヨーロッパ出願に開示されている型の工程を本発明で使用しようとするカチオニ性メタロセン触媒の製造で使用する場合には、ある種の重要な差異が観察されるはずであり、それは該ヨーロッパ出願はシンジオタクチック重合体の製造を開示していないためである。すなわち、該ヨーロッパ出願に開示されているメタロセン触媒では、シクロペンタジエニル基は同一であってもまたは異なっていてもよく、そしてそれらはブリッジ可能であるのだが必ずしもそ

てはいる型のものであってもよい相容性の非配位性アニオンである。アニオン $P$ はメタロセンカチオニンと配位しないかまたはカチオニンとはんの弱くだけ配位し、それにより中性のルイス塩基により置換されるための充分な可動性が残っている。ターナーの出願中に記されている如く、「相容性の非配位性アニオン」とはメタロセン触媒系中で安定化用アニオンとして機能する時にアニオニ性置換基またはそれの一一部をカチオニンに移して場合に応じて中性のメタロセンおよびホウ素副生物または他の中性の金属もしくはメタロイド副生物を生成することのないアニオニンを同定している。適当な非配位性アニオニンには、 $[W(P h F_3)]^-$ 、 $[M_o(P h F_3)]^-$ （ここで $P h F_3$ はベンタフルオリールフェノールである）、 $[ClO_4^-]$ 、 $[SbR_6]^-$ 、および $[AlR_4]$ （ここで各 $R$ は独立して $C_6$ 、 $C_6-C_6$ -アルキル基、好適にはメチル基、アリール基、例えばフェニルもしくは置換されたフェニル基、または弗素化されたアリール基である）が包含される。本発明で使用できる

相容性の非配位性アニオン類およびそれらと一緒にされるカチオン類をさらに記載するためにヨーロッパ出願277,003および277,004を参照にするが、それらの開示はここでは全て参考用にのみ記しておく。しかしながら、これらの開示を考慮すると、本発明で使用されるカチオン性メタロセン触媒はターナーのヨーロッパ出願のカチオン性メタロセン触媒とは違って異なるC<sub>6</sub>環類を用いて立体固定性にしなければならないことを思い出さねばならない。対イオンの寸法はシクロペンタジエニル環類上の置換基の大きさにも依存している。単量体挿入および異性化は主としてブリッジされた構造に対する対イオンの関係によつて調節される。

寸法の他に、アニオン性対イオンの別の重要な特徴は安定性および結合性である。アニオンは電子を吸引するメタロセンカチオンによって中性にされない程度まで充分安定性でなければならない。カチオンとの結合強度は、それが単量体を鎖成長反応に挿入させる手段となる程度のものである。

本発明の好適な用途はC<sub>6</sub>+アルファオレフィン類、特にプロピレン、のシンジオタクチック重合におけるものであるが、本発明をエチレン系不飽和単量体からシンジオタクチック性が望まれる構造である他の重合体を製造する際に使用することもできる。例えば、本発明に従い1個のブテンから重合体鎖のシンジオ特異的な成長を行うことができる。ここで使用されている「エチレン系不飽和単量体」という語は、末端ビニル基

(CH<sub>2</sub>=CH-)により特徴づけられている炭化水素または置換された炭化水素化合物を意味する。本発明で使用できるそのような化合物は少なくとも3個の炭素原子を有しているかまたは置換されたビニル化合物、特に塩化ビニル、である。それらは下記式: CH<sub>2</sub>=CH-Rにより特徴づけられており、ここでRはヒドロカルビル基または非ヒドロカルビル置換基である。例えば、本発明に従い1-ブテンから重合体鎖のシンジオ特異的成長を行ってシンジオタクチック重合体配置を得ることができる。シンジオタクチックプロピレ

ンターナーのヨーロッパ出願に開示されているメタロセン触媒には、メタロセン触媒として機能するメタロセン配位子のプロトン化によりルイス塩基が製造されるかもしれないというある種の欠点がある。本発明で使用される型のカチオン性メタロセン触媒を製造するための好適な工程は、非配位性溶媒中のアニオン性化合物とシクロペンタジエニル基間のブリッジにより不均衡に且つ立体固定性にされているジメチルメタロセンとの反応を含んでいる。例えば、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボロネートを例えばトルエンの如き溶媒中で中性メタロセンと反応させることができる。そのような触媒およびそれらの製造はジョン・A・エウェン(John A. Ewen)およびミハエル・J・エルダー(Michael J. Elder)による1989年10月30日に出願された「オレフィン類の重合用のメタロセン触媒の製造」に関する米国特許出願番号419,046中に開示されており、その開示はここでは全て参考用のものである。

ンは多分最も大きな実用性を有しており、そして本発明はシンジオタクチックポリプロピレンの製造に関して詳細に記されている。しかしながら、シンジオタクチック配置が望まれる他の化合物にも興味がもたれている。

上記の特許出願番号220,007中に開示されている重合工程を本発明の実施において使用できる。一般的には例えばトリアルキルアルミニウム、トリアルキルオキシアルキルジアルキルアルミニウムハライド類またはアルキルアルミニウムジハライド類の如き有機アルミニウム化合物である共触媒を本発明で使用することができる。特に適しているアルキルアルミニウム類はトリメチルアルミニウムおよびトリエチルアルミニウムであり、後者は普通TEALと称されており最も好適である。しかしながら、元の出願番号220,007中で共触媒として使用できるメチルアルミニオキサン(MAO)を本発明の実施において使用する必要はなくしかもそれは好ましくは使用されない。出願人の発明を理論により拘束しようとする

ものではないが、元の出願に開示されている型の中性メタロセン類がザンベリ(Zambelli), A. 他の「プロパンのアイソタクチック重合：メチルアルミニオキサン無しの4族メタロセンを基にした均質触媒」、マクローモレキュルス(Macro-Molecules)、1989、22、2186-2189頁に開示されている方法におけるMAOとの反応によりカチオン性錯体を生成すると信じられている。MAO化合物から誘導されるアニオン性種が単量体挿入に影響を与えて異性化を引き起こし、それが重合体鎖の成長中の一方の触媒位置から他方への鎖泳動と一緒にになった時にシンジオタクチック性を生じることも信じられている。本発明で使用される立体固定的カチオン性メタロセン触媒は単量体挿入および鎖泳動中に異性化を行う。

上記の如くMAOを本発明の実施において使用する必要はなくしかも好ましくは使用しないということ以外は、上記の特許出願番号220,007中に開示されている工程および反応条件を本発明で使用することができる。先行技術は、共触媒

オン形でなければならず、そして該ブリッジされたメタロセン類をさらに記載するために出願番号220,007の開示をここでは全て参考用に記しておく。R<sup>n</sup>構造的ブリッジは好適には炭素数が1-6の、より好適には1-4の、アルキル基、またはケイ素、ゲルマニウム、矽、窒素、ホウ素、もしくはアルミニウムを含有しているヒドロカルビル基からなる群から選択される。アルキル架橋が好適である。それらの例には、置換されていてもまたは未置換であってもよいメチル、エチルおよびプロピルブリッジが包含される。Meは元素の周期律表の4、5、または6族金属であるが、好適には4または5族金属であり、そしてより好適には4族金属、特にチタン、ジルコニウムまたはハフニウムである。バナジウムが5族金属の中では最も適している。各Qは炭素数が1-20のヒドロカルビル基であるかまたはハロゲンである。実際問題として、Qは普通メチルもしくはエチル基または塩素である。シンジオ特異的であるためには、メタロセン触媒中のC<sub>p</sub>環類は2個のC<sub>p</sub>

としてのMAOをメタロセン触媒と共に約100-1000のアルミニウム対配位性金属(Me)のモル比を与える化学量論的当量よりはるかに過剰量で使用することを開示している。MAOは一般的に本発明では使用されず、そしてそれを使用するとしてもそれは上記の範囲よりはるかに少なく、そして好適には10以下の、より好適には1以下の、Al/Meモル比を与える量である。

本発明で使用される触媒はシンジオ特異的であり、そして高いシンジオタクチック指數を有する重合体を製造する。元の出願である出願番号220,007中に開示されている如く、シンジオタクチック重合体は一般的に対応するアイソタクチック重合体より低い結晶化熱を有する。さらに、重合体鎖中の同一番号の不完全度に関しては、シンジオタクチック重合体はアイソタクチック重合体より高い融点を有する。

本発明で使用されるメタロセン触媒は出願番号220,007中に開示されているのと実質的に同一のブリッジされた構造であってもよいがカチ

環類間に立体的な差異があるよう實質的に異なる方法で置換されていなければならず、従って(C<sub>p</sub>R'm)が(C<sub>p</sub>Rn)とは實質的に異なって置換されている環であるようにR'mは選択される。シンジオタクチック重合体を製造するためには、シクロベンタジエニル環上で直接的に置換されている基の特徴が重要であるようである。すなわち、ここで使用されている「立体的な差異」または「立体的に異なる」という語は、重合体鎖に加えられるそれぞれの連続的な単量体単位の接近性を調節するC<sub>p</sub>環類の立体的特徴の間の差異を意味するものである。C<sub>p</sub>環類間の立体的差異が不規則的接近性からの単量体の接近を遮蔽しそしてシンジオタクチック配置における重合体鎖に対する単量体の添加方法を調節する。

好適には、本発明のシンジオ特異的メタロセン触媒はシクロベンタジエニル基の平面投影図として見る時にはメタロセン配位子の両側対称性を示している。ここで使用されている「両側対称性」という語は、置換されたまたは未置換のC<sub>p</sub>基の

軸を通して見た配位子の対称性を意味する。例えば、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)配位子はそのような両側対称性を示すが、三位置で置換されたシクロペンタジエニル基を有する対応する構造は両側対称性を示さない。シクロペンタジエニル基の3および4位置に2個の同一置換基を有する配位子は両側対称性を有する。

特許請求の範囲により示されている本発明の範囲を限定しようとするものではないが、重合反応では鎖が触媒位置間で移動するにつれて触媒および接近する単量体単位の両者が異性化して各単量体が重合体に付加すると信じられている。異なって置換されたC<sub>p</sub>環類の立体的遮蔽により調節される単量体のこの異性化がシンジオタクチック重合体の交互の配置特徴をもたらし、そしてそれはナッタ他により開示されている触媒の鎖-端部調節とは対照的である。異なる反応機構が異なる重合体の構造を生じる。

本発明で使用するための好適な触媒では、M<sub>e</sub>

上記の現在出願継続中の出願番号419,046に記されている如きトリフェニルカルベニウムボロネート類との反応により、製造することができる。適当なメタロセン先駆体(カチオン性触媒を生成する反応前)はメチレン(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジメチル、エチレン(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジメチルおよびメチレン(インデニル)(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジメチル、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジメチル並びに対応するジクロライド類である。

下記の実施例は触媒先駆体の製造方法を開示しており、第二の方法が比較的安定で且つ活性である触媒を生成するために好ましい。不純な触媒により一般的には低分子量の無定形重合体が生じるため、触媒錯体は「清浄」であることが重要である。一般的には、メタロセン錯体の製造は、C<sub>p</sub>または置換されたC<sub>p</sub>配位子を製造しそして単離

はチタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、Qは好適にはメチルまたはハロゲン、好適には塩素、であり、そしてkは好適には1であるが、それは金属原子の原子価により変えることができる。例示用のヒドロカルビル基には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、セチル、フェニルなどが含まれる。本触媒中で使用できる他のヒドロカルビル基には、他のアルキル、アリール、アルケニル、アルキルアリールまたはアリールアルキル基が含まれる。さらに、R<sub>n</sub>およびR'mはC<sub>p</sub>環中で1個の炭素原子と結合しているヒドロカルビル基並びに環中で2個の炭素原子と結合している基からなることができる。本発明で使用される触媒は、特許出願番号220,007中に開示されている工程に従い製造された中性のメタロセン部分を次に上記のヨーロッパ出願277,003および277,004に従いカチオン性の状態に転化させることにより、またはより好適には

それを次にハロゲン化された金属と反応させて錯体を生成することからなっている。

下記の実施例は中性メタロセンの製造を説明するものであり、それは次に本発明で使用するためのカチオン性メタロセン触媒に転化させることができる。ジルコニウムおよびハフニウムメタロセン触媒の両者に関して、A、BおよびCと表示されている三種の合成工程を記載する。合成工程は全ての方法において不活性気体雰囲気下で真空大気グローブボックスまたはシュレンク技術を用いて実施された。合成工程は一般的に、1) ハロゲン化されたまたはアルキル化された金属化合物を製造し、2) 配位子を製造し、3) 錯体を合成し、そして4) 錯体を精製する段階からなっている。ブリッジされた置換されたシクロペンタジエニル配位子の合成は、置換されたフルヴェンを要求される異なるシクロペンタジエニル環類を生成するのに充分な反応条件下で置換されたシクロペンタジエニルと接触させることにより、実施される。フルヴェン中では、末端炭素原子は二重結合によ

り式

$$C_p = C H_2 \quad (3)$$

により示されているシクロペンタジエニル環と結合されている。置換されたフルヴェン中では、末端炭素原子はジ置換されておりそして置換基は下記の式：

$$R_a \\ | \\ C_p = C R' \quad (4)$$

に従い  $C_p$  環上で生じることができる。

式(4)において、R および R' はヒドロカルビル基であり、ここで各 R および R' は同一もしくは異なっており、そして  $0 < a < 4$  である。合成の他の三段階は下記に示されている如くしてまたは当技術で公知の他の方法によって実施することができる。これらの場合によりジメチルフルヴェンおよびフルヴェンから製造される触媒先駆体は、イソープロピリデン(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル) $M_e C_2$  であり、ここで  $M_e$  は実施例によってジルコニウムまたはハフニウムである。

モルのメチルリチウム( $C_H_3Li$ )が含まれていた。 $C_H_3Li$  をフルオレン溶液に滴々添加しそして深い橙赤色溶液を数時間にわたり攪拌した。気体発生が停止した後に、溶液を  $-78^{\circ}\text{C}$  に冷却し、そして  $26.5\text{ g}$ (0.25モル)の6,6-ジメチルフルヴェンを溶液に滴々添加した。赤色溶液を徐々に室温に暖めそして一夜攪拌した。溶液を  $200\text{ mL}$  の水で処理しそして10分間攪拌した。溶液の有機部分を  $100\text{ mL}$  部分のジエチルエーテルを用いて数回抽出し、そして一緒にした有機相を硫酸マグネシウム上で乾燥した。有機相からエーテルを除去すると黄色固体が残り、それを  $50\text{ mL}$  のクロロホルム中に溶解させ、そして過剰のメタノールの添加により  $2^{\circ}\text{C}$  で再結晶化させて、白色の粉末を生成した。

配位子の元素分析は、炭素が化合物の 91.8 重量% でありそして水素が 7.4% であることを示した。これは  $C_{21}H_{20}$  に関する 92.6% の炭素および 7.4% の水素に相当する。配位子に関する NMR スペクトルは、その構造が置換

方法 A では、溶媒としてテトラヒドロフラン(「THF」)を使用してハロゲン化された金属化合物が製造されて、最終的な触媒錯体中に結合されている THF を生じる。特に、マンゼル(Manzler), L., インオーガニック・シンセシス(Inorg. Synth.), 21, 135-36(1982) 中に記されている如くして  $M_e Cl_2 \cdot 2 THF$  は製造された。下記の実施例では  $M_e$  はジルコニウムおよびハフニウムであるが、それはチタンまたは他の遷移金属を含むこともできる。

置換されたシクロペンタジエニル配位子は、特定のブリッジまたは環置換基の選択に依存して、当技術で公知の種々の方法を用いて製造することができる。下記の実施例に示されている好適な態様では、配位子は 2,2-イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)である。この配位子を製造するためには、 $44\text{ g}$ (0.25モル)のフルオレンを側臓および滴下漏斗を備えた丸底フラスコ中で  $350\text{ mL}$  の THF 中に溶解させた。漏斗内にはエーテル(1.4M)中の 0.25

されるとフルオレニル基を生成する第二のシクロペンタジエニル環とイソプロピルブリッジにより結合されている 1 個のシクロペンタジエニル環とを含んでいることを規定した。

この配位子および金属四塩化物-THF 錯体を用いて中性メタロセン錯体が合成された。0.05 モルの n-ブチルリチウムヘキサン(1.6M)を  $6.8\text{ g}$ (0.025モル)の上記の  $C_p$  配位子を含有している  $100\text{ mL}$  の THF 溶液に滴々添加することにより、触媒が製造された。溶液を  $35^{\circ}\text{C}$  において 12 時間攪拌し、その後に、 $200\text{ mL}$  の THF 中に含まれている  $9.4\text{ g}$ (0.025モル)の  $ZrCl_4 \cdot 2 THF$  を配位子溶液と一緒に激烈に攪拌しながら  $500\text{ mL}$  の丸底フラスコ中に急速にカニューレ添加した。深い橙赤色溶液を還流下で 12 時間にわたり攪拌した。溶液を真空中で除去することにより、 $LiCl$  および赤色固体の混合物を単離した。

方法 A に従い製造されたメタロセン錯体は幾らか不純でありそして極端に空気および水分敏感性

であることが認められた。そのため、下記の実施例では方法Aの触媒は1種以上の下記の精製工程を用いて精製された：

1. ベンタノンを用いる抽出。固体の赤色触媒錯体中に含有されている痕跡量の黄色不純物をベンタノンを用いてベンタノンが無色になるまで繰り返し抽出した。

2. 分別再結晶化。赤色錯体を1000mLのトルエン中に溶解させ、それを微孔焼結ガラスフリットを通して滤過しそしてベンタノンの添加により飽和溶液を生成することにより、白色LiClから分離した。赤色のジルコニウム錯体は-200°Cにおける結晶化を用いて単離された。

3. バイオービーズ上のクロマトグラフィー。

5.0gのバイオービーズSM-2(20-50メッシュ球、バイオーラッド・ラボラトリイズ製の高縮合スチレン-ジビニルベンゼン共重合体)を3.0×1.5cmカラム中で真空中で70°Cにおいて48時間にわたり乾燥した。ビーズを次にトルエンを用いて数時間にわたり平衡化した。トル

HfCl<sub>4</sub>を別個に-78°Cの125mLの塩化メチレン中でスラリー化した。HfCl<sub>4</sub>スラリーを配位子溶液を含有しているフラスコ中に急速にカニューレ添加した。混合物を-78°Cにおいて2時間にわたりスラリー化し、放置してゆっくり25°Cにまで暖め、そしてさらに12時間攪拌した。不溶性の白色塩(LiCl)を識別した。褐色/黄色の塩化メチレン溶液を-20°Cに12時間にわたり冷却しそして上澄み液をカニューレ除去することにより、中程度の空気敏感性の黄色粉末が得られた。その上に再びカニューレで戻されている冷たい上澄み液を繰り返し識別することにより、明るい黄色の生成物を焼結ガラスフィルター上で洗浄した。溶媒を真空を用いてポンプ除去することにより触媒錯体を単離し、そしてそれを乾燥している脱酸素化されたアルゴンの下で貯蔵した。この方法で5.5gの触媒錯体が生成した。

方法Bを用いて製造されたハフニウム錯体の元素分析は、メタロセンが48.79重量%の炭素、3.4%の水素、15.14%の塩素および33.

ン中の赤色触媒錯体の濃縮溶液をカラム下で150-200mLのトルエンを用いて溶離した。真空中でトルエンを蒸発させることにより、錯体を回収した。

別の合成工程としての方法Bでは、より空気安定性でありより活性な中性メタロセン類が得られ、そしてそれらをカチオン性触媒に添加して高割合のシンジオタクチックポリプロピレンを生成することができる。この方法では、塩化メチレンが非配位性溶媒として使用される。下記の方法は遷移金属としてハフニウムを使用するが、該工程はジルコニウム、チタンまたは他の遷移金属の使用にも応用できる。置換されたシクロベンタジエニル配位子は上記の方法Aに記されているのと同じ方法でTHF中で合成された。方法Aに記されている如くして溶媒を真空中で除去しそしてベンタノンで洗浄することにより、配位子の赤色ジリチオ塩(0.025モル)が単離された。単離された赤色のジリチオ塩を125mLの冷たい塩化メチレン中に溶解させ、そして等量(0.025モル)の

2%のハフニウムからなっていることを示した。これらの百分率はC:1H:1HfCl<sub>4</sub>に対する理論値、すなわち48.39%の炭素、3.45%の水素、13.59%の塩素および34.11%のハフニウムに匹敵している。同様に、方法Bを用いて製造されたジルコニウム触媒も予測値または理論値に近い元素分析を示している。さらに、下記の実施例中に示されているある種のハフニウム錯体は約4%のZrCl<sub>4</sub>も含有している96%純度のHfCl<sub>4</sub>を用いて製造された。さらに別の触媒試料は99.99%純度のHfCl<sub>4</sub>を用いて製造された。小割合のジルコニウムを含有している触媒を用いて製造された重合体と比較した場合には中性形の純粋なHf触媒を用いて製造された重合体の分子量分布において差異が見られる。これに関すると、カチオン性の混合触媒は純粋な触媒系により製造されたものより広い分子量分布を有する重合体を生成することが予期できる。

方法Cに関すると、5.00g(0.018M)の置換されたシクロベンタジエニル配位子を不活性

雰囲気下で 6.0 ml の蒸留された THF 中に溶解させた。10 分間にわたり 0 °C に冷却した後に、18 ml の 2.5 M n-ブチルリチウム溶液（ヘキサン中、0.044 M）を 1 時間にわたり滴々添加した。生じたピンク色の溶液を室温に暖めそして合計 2 時間にわたり搅拌した。溶媒を真空管上で除去してジリチオ塩のピンク色の固体を与え、それを 150 ml の乾燥しているガス抜きされたベンタンを用いて 3 回洗浄した。残存している橙黄色の固体を真空下で 2 時間にわたり乾燥し、室温において 50 ml の蒸留されたトルエン中に再溶解させ、そして赤色溶液を -77 °C に冷却した。反応フラスコを室温に暖め、そして 14 時間搅拌した。4.2 g の ZrCl<sub>4</sub> (0.018 M) の 50 ml のトルエン中スラリーを加え、さらに 4 部分の 100 ml のトルエンを使用して全ての ZrCl<sub>4</sub> を反応フラスコ中に洗い流した。-77 °C において 1 時間搅拌した後に、溶媒を二重末端針を介して除去して、透明な赤色の溶液を与え、フィルター上には白色のゴム状残渣が残った。溶媒を溶液から除去して

色固体を 50 ml の暖かいトルエン中に再溶解させた。50 ml のベンタンを添加そして -20 °C に冷却すると、1.75 g の黄色錯体 (94 % 収率) が生じた。

第二の工程では、28 ミリモルの塩化メチルマグネシウム (THF 中 3.0 M 溶液) を上記の方法 B で製造された -78 °C の

iPr[Cr-I-F1u]ZrCl<sub>4</sub> (6.15 g, 14 ミリモル) の塩化メチレン (150 ml) 中スラリーに滴々添加した。冷たいバッヂをフラスコから取り出し、そして室温に暖めた後に搅拌を 1 時間続けた。溶媒を真空中で除去し、そして黄色の残渣をトルエン / ベンタン混合物 (50 / 50, 150 ml) を用いて抽出し、10 ml に濃縮し、そして 0 °C に冷却して、1.5 g の黄色の iPr[Cr-I-F1u]ZrCl<sub>4</sub> をえた。錯体を滤過し、そして 10 ml 部分の冷たいベンタノンで 2 回洗浄した。さらに 2.0 g の iPr[Cr-I-F1u]ZrCl<sub>4</sub> を MgCl<sub>2</sub> 混合物から 100 ml のトルエンを用いて

赤色粉末 (4.91 g, 0.011 M, 62 %) を与え、それを真空乾燥そして乾燥している脱酸素化されたアルゴンの下で貯蔵した。

錯体を、最少量の蒸留された CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 中に溶解させそして微細フリットを通して滤過することにより、再結晶化させた。等量のヘキサンを加えそして -77 °C の明るい赤色溶液を濃縮して赤色結晶を与え、それを溶媒のカニューレ除去および真空乾燥により集めた。

iPr[Cr-I-F1u]ZrCl<sub>4</sub> の合成では、二種の工程が使用された。第一の工程では側腕、滴下漏斗および磁気搅拌棒を備えた丸底フラスコ中に含まれている 100 ml のジエチルエーテル中に 2 g の上記の方法 B で製造された iPr[Cr-I-F1u]ZrCl<sub>4</sub> を懸濁させた。2 当量の塩化メチルマグネシウム (3.1 ml, THF 中 3 M 溶液) を滴々添加した。冷たいバッヂを取り除き、そしてフラスコを室温に暖めた。塩化マグネシウムの滤過後に、明るい黄色のエーテル溶液が得られた。エーテルを蒸発させ、そして黄

抽出すると、6.7 g の不溶性の白色粉末が残り、それは MgCl<sub>2</sub> + 2 THF であると推定された。収率は Zr を基にして 62 % であった。  
 1H NMR (CD<sub>2</sub>C<sub>6</sub>2, 5.32 ppm) : d (2 H) 8.14; d (2 H) 7.67; t (2 H) 7.36; t (2 H) 6.25; d (2 H) 5.55; s (6 H) 2.09; s (6 H) -1.63.

上記の如く、中性メタロセン類を本発明で有用なカチオン系のメタロセン触媒に転化させるための好適態様は中性メタロセン類とトリフェニルカルベニウムポロネットとの反応を含んでいる。好適な反応物はトリフェニルカルベニウムテトラキス(ベンタフルオルフェニル)ポロネットである。下記の実施例は、本発明に従うポリプロピレンの製造で使用される種々のブリッジされたカチオン性のメタロセン触媒を説明するものである。

#### 実施例 1

120 g のトリフェニルカルベニウムテトラキス(ベンタフルオルフェニル)ポロネットを 10 - 20 ml のトルエン中に溶解させた。80 mg の

$iPr(Cp-I-Fu)ZrMe_2$ と略されているイソプロピリデン(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジメチルを10-20mLのトルエン中に溶解させた。2種の溶液を室温で5分間にわたり一緒に混合した。

反応温度を70°Cに設定し、そして1リットルのプロピレンを反応器中にポンプで加えた。触媒混合物を50mLのステンレス鋼ボンベに加えた。200mLのプロピレンをボンベを通して反応器中にポンプで加えた。反応器の内容物を10分間攪拌した。反応器温度は100°C以上に上昇した。未反応のプロピレンを反応器から排気した。

反応生成物をアセトンで洗浄しそして真空中で乾燥した。重合体を重量測定しそして融点に関して分析した。融点は示差走査熱量計(DSC)から誘導された。

#### 実施例2

60mgのトリフェニルカルベニウムテトラキス(ベンタフルオルフェニル)ポロネート、40mgのイソプロピリデン(シクロペンタジエニル

バークレーブ反応器に加えた。反応器温度を70°Cに設定し、そして1.5リットルのプロピレンを反応器に加えた。混合物を1200rpmで10分間攪拌した。

100mgのトリフェニルカルベニウムテトラキス(ベンタフルオルフェニル)ポロネートを10-20mLのトルエン中に溶解させた。60mgの $iPr(Cp-I-Fu)ZrMe_2$ を10-20mLのトルエン中に溶解させた。2種の溶液を室温で5分間にわたり一緒に混合した。

触媒混合物を50mLのステンレス鋼ボンベに加えた。200mLのプロピレンをボンベを通して反応器中にポンプで加えた。反応器の内容物を1時間攪拌した。未反応のプロピレンを反応器から排気した。

反応生成物をアセトンで洗浄しそして真空中で乾燥した。重合体を重量測定しそして融点に関して分析した。融点は示差走査熱量計(DSC)から誘導された。結果を表Iに示す。

#### 実施例6

-1-フルオレニル)ジルコニウムジメチル、および60分間の実験時間を用いて、実施例1の工程を繰り返した。

#### 実施例3

60mgのトリフェニルカルベニウムテトラキス(ベンタフルオルフェニル)ポロネート、40mgのイソプロピリデン(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジメチル、80°Cの反応器温度および60分間の実験時間を用いて、実施例1の工程を繰り返した。

#### 実施例4

100mgのトリフェニルカルベニウムテトラキス(ベンタフルオルフェニル)ポロネートおよび60mgの $iPr(Cp-I-Fu)ZrMe_2$ を用いて、実施例1の工程を繰り返した。反応器温度を70°Cに設定した。反応器の内容物を1時間にわたり攪拌した。結果を表Iに示す。

#### 実施例5

0.16ミリモルのトリメチルアルミニウム(TMA)を2mLのトルエン中に溶解させそしてジッ

0.48ミリモルのトリメチルアルミニウム(TMA)、100mgのトリフェニルカルベニウムテトラキス(ベンタフルオルフェニル)ポロネートおよび60mgの

$iPr(Cp-I-Fu)ZrMe_2$ を用いて、実施例5の工程を繰り返した。結果を表Iに示す。

#### 実施例7

0.16ミリモルのトリメチルアルミニウム(TMA)、60mgのトリフェニルカルベニウムテトラキス(ベンタフルオルフェニル)ポロネートおよび20mgの

$iPr(Cp-I-Fu)ZrMe_2$ を用いて、実施例5の工程を繰り返した。反応器の内容物を1時間にわたり攪拌した。結果を表Iに示す。

#### 実施例8

0.16ミリモルのトリメチルアルミニウム(TMA)を2mLのトルエン中に溶解させそしてジップバークレーブ反応器に加えた。反応器温度を70°Cに設定し、そして1.5リットルのプロピレンを反応器に加えた。混合物を1200rpmで1

0分間攪拌した。

46mgのトリス(ベンタフルオルフェニル)ボロンを10-20mLのトルエン中に溶解させた。35mgの*i*Pr(Cp-*I*-Flu)ZrMe<sub>2</sub>を10-20mLのトルエン中に溶解させた。2種の溶液を室温で5分間にわたり一緒に混合した。

触媒混合物を50mLのステンレス鋼ボンベに加えた。200mLのプロピレンをボンベを通して反応器中にポンプで加えた。反応器の内容物を30分間攪拌した。未反応のプロピレンを反応器から排気した。

反応生成物をアセトンで洗浄しそして真空下で乾燥した。重合体を重量測定しそして融点に関して分析した。融点は示差走査熱量計(DSC)から誘導された。結果を表Iに示す。

#### 実施例9

0.33ミリモルのトリエチルアルミニウム(TEA1)、78.6mgのトリス(ベンタフルオルフェニル)ボロンおよび60mgの*i*Pr(Cp-*I*-Flu)ZrMe<sub>2</sub>を用いて、

*i*Pr(Cp-*I*-Flu)ZrMe<sub>2</sub>を用いて、実施例8の工程を繰り返した。反応器の内容物を30分間攪拌した。結果を表Iに示す。

#### 実施例13

0.10ミリモルのトリエチルアルミニウム(TEA1)、46mgのトリス(ベンタフルオルフェニル)ボロンおよび35mgの*i*Pr(Cp-*I*-Flu)ZrMe<sub>2</sub>を用いて、実施例8の工程を繰り返した。反応器の内容物を30分間攪拌した。結果を表Iに示す。

#### 実施例14

0.16ミリモルのトリエチルアルミニウム(TEA1)、46mgのトリス(ベンタフルオルフェニル)ボロンおよび15mgの*i*Pr(Cp-*I*-Flu)ZrMe<sub>2</sub>を用いて、実施例8の工程を繰り返した。反応器の内容物を30分間攪拌した。結果を表Iに示す。

実施例8の工程を繰り返した。反応器の内容物を30分間攪拌した。結果を表Iに示す。

#### 実施例10

0.33ミリモルのトリエチルアルミニウム(TEA1)、27mgのトリス(ベンタフルオルフェニル)ボロンおよび20mgの*i*Pr(Cp-*I*-Flu)ZrMe<sub>2</sub>を用いて、実施例8の工程を繰り返した。反応器の内容物を30分間攪拌した。結果を表Iに示す。

#### 実施例11

0.33ミリモルのトリエチルアルミニウム(TEA1)、46mgのトリス(ベンタフルオルフェニル)ボロンおよび35mgの*i*Pr(Cp-*I*-Flu)ZrMe<sub>2</sub>を用いて、実施例8の工程を繰り返した。反応器の内容物を30分間攪拌した。結果を表Iに示す。

#### 実施例12

0.16ミリモルのトリエチルアルミニウム(TEA1)、46mgのトリス(ベンタフルオルフェニル)ボロンおよび35mgの

表I  
*i*Pr(Cp-*I*-Flu)ZrMe<sub>2</sub> [Ph<sub>3</sub>C][BPh<sub>4</sub>\*] アルミニウム 実験時間

	アルキル		
	μモル(mg)	μモル(mg)	ミリモル
1.	204(80)	130(120)	0
2.	102(40)	65(60)	0
3.	102(40)	65(60)	0
4.	154(60)	109(100)	0
5.	154(60)	109(100)	TMA 0.16
6.	154(60)	109(100)	0.48
7.	51(20)	65(60)	0.16
		B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	
8.	89.5(35)	89.6(46)	TMA 0.16
9.	153(60)	153(78.6)	TEAI 0.33
10.	51.2(20)	52.73(27)	0.33
11.	89.5(35)	89.8(46)	0.33
12.	89.5(35)	89.8(46)	0.16
13.	89.5(35)	89.8(46)	0.10
14.	38.4(15)	89.8(46)	0.16
		30	

重合温度	収率	融点
°C	g	°C
1. 70	224	115
2. 70	186	119
3. 80	2	80
4. 70	51	-
5. 70	284	116
6. 70	268	117
7. 70	156	116
8. 70	167	
9. 70	123	
10. 70	7	110
11. 70	110	123
12. 70	168	105
13. 70	5	105
14. 70	58	

本発明の主なる特徴および態様は以下のとおりである。

1. (a) 不均衡なメタロセンカチオンおよび該メタロセンカチオン用の安定な非配位性の対アニオンを有しており、該メタロセンカチオンは正に荷電されている配位性の遷移金属原子と連結している立体的に異なる環構造を有するカチオン性のメタロセン配位子により特徴づけられており、該環構造の一方は置換されたもしくは未置換のシクロペンタジエニル環でありそして該環構造の他方は該第一のシクロペンタジエニル基とは立体的に異なる置換されたシクロペンタジエニル基であり、そして該シクロペンタジエニル基の両者は該環の回転を防止ために該配位性の金属原子に関して立体固定的関係にある、メタロセン触媒を準備し、(b) 該触媒を重合反応区域において炭素数が3以上であるかまたは置換されたビニル化合物であるエチレン系不飽和单量体と接触させそして該反応区域を重合条件下に保って該单量体のシンジオ特異的重合を起こす

ことからなる、エチレン系不飽和单量体から誘導される重合体鎖をシンジオタクチック成長させる方法。

2. 該遷移金属原子がチタン、ジルコニウムまたはハフニウム原子である、上記1の方法。

3. 該エチレン系不飽和单量体がプロピレンである、上記2の方法。

4. 該重合反応を、10以下のA<sub>q</sub>/M<sub>e</sub>モル比を与えるような水準にアルミノキサン濃度が保たれているような条件下で実施する、上記3の方法。

5. 該重合方法を追加量のアルミノキサンの不存在下で実施する、上記4の方法。

6. (a) 式：

$$[R''(C_p R_n)(C_p R'm)M_e Q_k]^+ [P]^-$$

[式中、

各C<sub>p</sub>はシクロペンタジエニルまたは置換されたシクロペンタジエニル環であり、

各Rは同一もしくは異なっておりそして炭素数が1-20の炭化水素基であり、

各R'は同一もしくは異なっておりそして炭

素数が1-20の炭化水素基であり、且つ(C<sub>p</sub>R'<sub>m</sub>)が(C<sub>p</sub>R<sub>n</sub>)と立体的に異なるように選択され、

R''は触媒に立体固定性を与えるためのC<sub>p</sub>環類の間の構造的ブリッジであり、

M<sub>e</sub>は元素の周期律表の4b、5b、または6b族金属であり、

各Qは炭素数が1-20のヒドロカルビル基であるかまたはハロゲンであり、

Pは安定な非配位性のアニオンであり、

nは0-4であり、mは1-4であり、kは0-2である]

により特徴づけられているメタロセン触媒を準備し、

(b) 該触媒を重合反応区域において炭素数が3以上であるかまたは置換されたビニル化合物であるエチレン系不飽和单量体と接触させそして該反応区域を重合条件下に保って該单量体のシンジオ特異的重合を起こす

ことからなる、エチレン系不飽和单量体から誘導

される重合体鎖をシンジオタクチック成長させる方法。

7.  $M_e$  がチタン、ジルコニウムまたはハフニウムでありそして  $k$  が 1 である、上記 6 の方法。

8.  $Q$  がメチル基である、上記 7 の方法。

9. 該エチレン系不飽和単量体が  $C_2 +$  炭化水素である、上記 6 の方法。

10. 該エチレン系不飽和単量体がビニル芳香族化合物である、上記 7 の方法。

11. 該ビニル芳香族化合物がスチレンである、上記 10 の方法。

12. 該エチレン系不飽和単量体が置換されたビニル化合物である、上記 6 の方法。

13. 該置換されたビニル化合物が塩化ビニルである、上記 12 の方法。

14. 該エチレン系不飽和単量体が  $C_2 +$  アルファオレフィンである、上記 6 の方法。

15. (a) 式：

$$[R''(C_p R_n)(C_p R'm)M_e Q k]^+ [P]^-$$

[式中、

と接触させそして該反応区域を重合条件下に保つてシンジオタクチックポリプロピレンを製造することからなる、シンジオタクチックポリプロピレンの製造方法。

16. 該重合反応を、10 以下の  $A_d/M_e$  モル比を与えるような水準にアルミノキサン濃度が保たれているような条件下で実施する、上記 15 の方法。

17. 該重合方法を追加量のアルミノキサンの不存在下で実施する、上記 16 の方法。

18. 不均衡なメタロセンカチオンおよび該メタロセンカチオン用の安定な非配位性の対アニオンからなっており、該メタロセンカチオンは正に荷電されている配位性の遷移金属原子と連結している立体的に異なる環構造を有するカチオン性のメタロセン配位子により特徴づけられており、該環構造の一方は置換されたもしくは未置換のシクロペンタジエニル環でありそして該環構造の他方は該第一のシクロペンタジエニル基とは立体的に異なる置換されたシクロペンタジエニル基であり、

各  $C_p$  はシクロペンタジエニルまたは置換されたシクロペンタジエニル環であり、

各  $R$  は同一もしくは異なっておりそして炭素数が 1 - 20 の炭化水素基であり、

各  $R'$  は同一もしくは異なっておりそして炭素数が 1 - 20 の炭化水素基であり、且つ  $(C_p R'm)$  が  $(C_p R_n)$  と立体的に異なるように選択され、

$R''$  は触媒に立体固定性を与えるための  $C_p$  環類の間の構造的ブリッジであり、

$M_e$  は元素の周期律表の 4 b、5 b、または 6 b 族金属であり、

各  $Q$  は炭素数が 1 - 20 の炭化水素基であるかまたはハロゲンであり、

$P$  は安定な非配位性のアニオンであり、

$n$  は 0 - 4 であり、 $m$  は 1 - 4 であり、 $k$  は 0 - 2 である]

により特徴づけられているメタロセン触媒を準備し、

(b) 該触媒を重合反応区域においてプロピレン

そして該シクロペンタジエニル基の両者は該環の回転を防止ために該配位性の金属原子に関して立体固定的関係にある、重合体鎖のシンジオタクチック成長で使用するためのメタロセン触媒。

19. 該立体固定的関係が該シクロペンタジエニル基の間に伸びている構造的なブリッジにより与えられている、上記 18 の触媒。

20. 不均衡なメタロセンカチオンおよび該メタロセンカチオン用の安定な非配位性の対アニオンからなっており、該メタロセンカチオンが

式：

$$[R''(C_p R_n)(C_p R'm)M_e Q k]^+ [P]^-$$

[式中、

各  $C_p$  はシクロペンタジエニルまたは置換されたシクロペンタジエニル環であり、

各  $R$  は同一もしくは異なっておりそして炭素数が 1 - 20 の炭化水素基であり、

各  $R'$  は同一もしくは異なっておりそして炭素数が 1 - 20 の炭化水素基であり、且つ  $(C_p R'm)$  が  $(C_p R_n)$  と立体的に異なる

ように選択され、

R'は触媒に立体固定性を与えるためのCp  
環類の間の構造的ブリッジであり、

Meは元素の周期律表の4b、5b、または  
6b族金属であり、

各Qは炭素数が1-20のヒドロカルビル基  
であるかまたはハロゲンであり、

Pは安定な非配位性のアニオンであり、

nは0-4であり、mは1-4であり、kは  
0-2である】

により特徴づけられている、重合体鎖のシンジオ  
タクチック成長で使用するためのメタロセン触媒。

21.Meがチタン、ジルコニウムまたはハフニ  
ウムでありそしてkが1である、上記20の触媒。

22.該遷移金属がチタン、ジルコニウムまたは  
ハフニウムである、上記20の触媒。

23.(CpR'm)がフルオレニルまたはインデニ  
ル基を形成するようにR'mが選択される、上記  
20の触媒。

24.R'が炭素数が1-4のアルキレン基、ケイ

素ヒドロカルビル基、ゲルマニウムヒドロカルビ  
ル基、矽ヒドロカルビル基、窒素ヒドロカルビル  
基、ホウ素ヒドロカルビル基、およびアルミニウ  
ムヒドロカルビル基からなる群から選択される、  
上記20の触媒。

25.Qがメチル基である、上記24の触媒。

26.(CpR'm)がフルオレニルまたはインデニ  
ル基を形成するようにR'mが選択される、上記  
25の触媒。

27.R'(CpR'n)(CpR'm)がイソプロピリ  
デン(シクロベンタジエニル-1-フルオレニル)  
基である、上記26の触媒。

特許出願人 フィナ・テクノロジー・インコーポ  
レーテッド

代理人 弁理士 小田島 平吉

